

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-297345

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.	G03C 1/498
	G03C 1/00
	G03C 1/74

(21)Application number : 07-101967

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1995

(72)Inventor : ARAI NAOKI

(54) MEDICAL HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL SENSITIVE TO INFRARED LASER BEAM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve the performance of a heat developable photosensitive material as a medical photosensitive material.

CONSTITUTION: This medical heat developable photosensitive material has at least one heat developable photosensitive layer contg. photosensitive silver halide crystals, an org. silver salt, a reducing agent and a binder and at least one nonphotosensitive binder layer on the transparent substrate. The iodine content of the silver halide crystals is 6-36mol%, the average grain size is 0.06-0.15 μ m and the amt. of the silver halide crystals applied is 0.1-0.5g/m² (expressed in terms of silver). This photosensitive material has the max. spectral sensitivity at 700-850nm by spectral sensitization with an infrared dye. The org. silver salt is a silver salt of long chain fatty acid and the amt. of the silver salt applied is 1.2-2.5g/m² (expressed in terms of silver). The infrared dye is contained in at least one of the photosensitive layer and the nonphotosensitive binder layer so that an absorption peak at 700-850nm is imparted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-297345

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/498	5 0 3	G 0 3 C	1/498
	1/00			5 0 3
	1/74	3 5 1		1/00 B
				1/74 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平7-101967

(22)出願日 平成7年(1995)4月26日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 新井 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料

(57)【要約】

【目的】熱現像感光材料の医療用としての性能を改良する。

【構成】透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、
b) 有機銀塩、 c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも1つの熱現像感光層および少なくとも1つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶の、ヨード含有量が6～36モルパーセントであり、平均粒子サイズが0.06～0.15μmであり、その塗布銀量が銀換算で0.1～0.5g/m²であり、分光感度が赤外色素で分光増感することにより、700～850nmに極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で1.2～2.5g/m²であり、かつ、該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも1層に700～850nmに吸収ピークを有するように赤外染料を含有すること特徴とする医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、b) 有機銀塩、c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも 1 つの熱現像感光層および少なくとも 1 つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶の、ヨード含有量が 6～36 モルパーセントであり、平均粒子サイズが 0.06～0.15 μm であり、その塗布銀量が銀換算で 0.1～0.5 g/m^2 であり、分光感度が赤外色素で分光増感することにより、700～850 nm に極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で 1.2～2.5 g/m^2 であり、かつ、該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも 1 層に 700～850 nm に吸収ピークを有するように赤外染料を含有することを特徴とする医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料。

【請求項 2】 別に調製した感光性ハロゲン化銀結晶を、長鎖脂肪酸銀塩と混合する方式で、熱現像感光材料を得ることを特徴とする請求項 1 の熱現像感光材料。

【請求項 3】 該感光性ハロゲン化銀結晶の結晶面が (100) と (111) からなり、その比が (100)/(111) ≥ 4 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 該感光性ハロゲン化銀結晶が、硫黄増感および/または還元増感されていることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 該感光性ハロゲン化銀結晶が、その表面にそのハロゲン化銀量に対してヨウ化銀を 0.5～5 モルパーセント成長させたものであることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、医療用の赤外レーザーイメージャーに用いられる医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱現像用感材の感光性ハロゲン化銀結晶に関してはすでに、ハロゲン組成、形状、粒子サイズ、化学増感法、エビタキシャル増感法等について述べられている。例えば、US-3,707,377 号の実施例では AgBr が示されている。また、EP-600587 号では AgBr や AgBrI が、特開昭 62-78533 にはヨード 4～40 モル%で八面体、サイズ 0.4 μ 以下が、特開平 2-244043 には実施例でサイズ 0.16、0.21 μ 八面体の無機イオン増感が示されている。また、特開昭 60-195541 には AgI をホストに各種ハロゲン組成のゲストをエビタキシャルにつけることが述べられている。しかし、感光性ハロゲン化銀結晶のこれらの性質すなわちハロゲン組成、形状、

粒子サイズ、化学増感法、エビタキシャル増感法と赤外レーザー露光による写真性能を関連づけた例は示されていない。また医療用レーザーイメージャー用感材として備えるべき性能、例えば熱現像処理後のプリントアウト性、ヘーズと関連づけた例も示されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度が高く、カブリが少ない、熱現像後のプリントアウトが少ない、ヘーズが低い、残色が少ない、適度な階調を有するなどの特長を備えた医療用赤外レーザー感光性熱現像用写真感光材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、b) 有機銀塩、c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも 1 つの熱現像感光層、および少なくとも 1 つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶のヨード含有量が 6～36 モルパーセントであり、平均粒子サイズが 0.06～0.15 μm であり、その塗布銀量が銀換算で 0.1～0.5 g/m^2 であり、分光感度が、赤外色素で分光増感することにより、700～850 nm に極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で 1.2～2.5 g/m^2 であり、かつ該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも 1 層に 700～850 nm に吸収ピークを有し、可視域に吸収の少ない赤外染料を含有することを特徴とする医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料で上記の課題が達成できることを見出した。

【0005】 熱現像処理法を用いて写真画像を形成する感光材料は、例えば米国特許第 3152904 号、3457075 号、及び D. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Wallworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1969 年) に開示されている。このような感光材料は、還元可能な銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、銀の色調を制御する色調剤及び還元剤を通常 (有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし画像の形成がなされる。

【0006】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は高ヨード沃臭化銀であり、 $1 \cdot 6 \sim 36$ モル%である。塩化銀、塩臭化銀、臭化銀の順にカブリやすく低ヨード沃臭化銀でもカブリが出やすく $1 \cdot 5$ モル%以下は好ましくない。ヨード $40 \sim 90$ モル%の沃臭化銀では結晶粒子の形状が不安定で、多分散となり好ましくなく、ヨード 90 モルパーセントの沃臭化銀から沃化銀は定着を行わない熱現像処理では、黄白色の残色が強く好ましくない。

【0007】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶その平均粒子サイズが $0 \cdot 06 \mu m \sim 0 \cdot 15 \mu m$ である。平均粒子サイズは立方体の一辺換算で表わされる。平均粒子サイズの下限は露光用半導体レーザーの出力およびその光学系によって決まる。またその上限は熱現像処理後のフィルムのヘーズによって決まる。

【0008】このハロゲン化銀はいかなる方法で感光層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源である有機銀塩に近接するように配置する。一般にハロゲン化銀は還元可能な銀源である有機銀塩に対して $4 \sim 40$ 重量%の量を含有することが好ましい。

【0009】ハロゲン化銀は、ハロゲンイオンとの反応による銀イオンの変換によって調製してもよく、予備形成して石鹸の発生時にこれを添加してもよく、またはこれらの方法の組み合わせも可能である。本発明においては後者が好ましい。

【0010】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶の結晶面は、赤外増感に有利な (100) 面がよい。 $(100) / (111)$ 面比が高い方がよく、面比が 4 以上であることが必要である。

【0011】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は化学熱成をすることができる。一般感材用ハロゲン化銀乳剤には、硫黄増感、還元増感、金増感やその組み合わせで化学増感することが普通である。しかし熱現像用感光性ハロゲン化銀結晶には、カブリの点で金増感是不適である。硫黄増感、還元増感が好ましいことがわかった。

【0012】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は、未後熱後のホスト結晶へ AgI のゲストをつけることで高感化できる。一般的ゲストとしては $AgCl$ や $AgBr$ も考えられるが、ホストのハロゲン組成 $(AgBrI 6 \sim 36 \text{モル\%})$ との組み合わせで AgI がよい。 AgI のゲスト付けには硝酸銀水溶液と水溶性ヨウ素化合物水溶液を同時添加してもよいし AgI 結晶で添加してもよい。

【0013】有機銀塩は還元可能な銀イオン源を含有する有機及びヘテロ有機酸の銀塩であり、本発明においては長鎖 $(10 \sim 30)$ 、好ましくは $15 \sim 25$ の炭素原子数)の脂肪酸銀塩であり、特に脂肪酸カルボン酸が好ましい。配位子が、 $4 \cdot 0 \sim 10 \cdot 0$ の銀イオンに対する総安定定数を有する有機銀塩錯体が有用である。好適な銀塩の例は、調査報告 (Research Disclosure) 第170

29及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ペヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、 $1-(3\text{-カルボキシプロピル})$ チオ尿素、 $1-(3\text{-カルボキシプロピル})-3, 3\text{-ジメチルチオ尿素}$ 等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、 $3, 5\text{-ジヒドロキシ安息香酸}$ 、 $5, 5\text{-チオジサリチル酸}$ ）、チオエン類の銀塩又は錯体（例えば、 $3-(2\text{-カルボキシエチル})-4\text{-ヒドロキシメチル}-4\text{-チアゾリン}-2\text{-チオエン}$ 、及び $3\text{-カルボキシメチル}-4\text{-チアゾリン}-2\text{-チオエン}$ ）、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、 $1, 2, 4\text{-チアゾール}$ 及び $1H\text{-テトラゾール}$ 、 $3\text{-アミノ}-5\text{-ベンジルチオ}-1, 2, 4\text{-トリアゾール}$ 及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、 5-クロロサリチルアルドキシム 等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩などがあげられる。本発明において好ましいのはペヘン酸銀及びステアリン酸であり、より好ましくはペヘン酸である。有機銀塩の塗布量は銀換算で $1 \cdot 2 \sim 2 \cdot 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0014】色調剤の添加は非常に望ましい。好適な色調剤の例は調査報告第17029号に開示されており、次のものがある：イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、 $3\text{-フェニル}-2\text{-ピラゾリン}-5\text{-オン}$ 、 1-フェニルウラゾール 、キナゾリン及び $2, 4\text{-チアゾリジンジオン}$ ）；ナフタールイミド類（例えば、 $N\text{-ヒドロキシ}-1, 8\text{-ナフタールイミド}$ ）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、 $3\text{-メルカプト}-1, 2, 4\text{-トリアゾール}$ ）； $N\text{-}(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド$ 類（例えば、 $N\text{-}(ジメチルアミノメチル)フタルイミド$ ）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothionium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、 $N, N'\text{-ヘキサメチレン}(1\text{-カルバモイル}-3, 5\text{-ジメチルピラゾール})$ 、 $1, 8\text{-}(3, 6\text{-ジオキサオクタン})$ ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び $2\text{-}(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ$ ）；メロシアン染料（例えば、 $3\text{-エチル}-5\text{-}((3\text{-エチル}-2\text{-ベンゾチアゾリニリデン}(benzothiazolinyli dene))\text{-}1\text{-メチルエチリデン})\text{-}2\text{-チオ}-2, 4\text{-オキサゾリジンジオン}(oxazolidinedione))$ ）；フタラゾン；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、 $4\text{-}(1\text{-ナフチル})$ フタラジノン、 6-ク

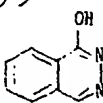
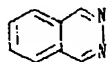
ロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン) ; フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム) ; フタラジン+フタル酸の組み合わせ ; フタラジン (アタラジンの付加物を含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体 ; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン) ; ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメロカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン。好ましい色調剤としてはフタラジン、フタラゾ

【0015】

【化1】

フタラジン

フタラゾン



【0016】銀イオン用還元剤としては、いわゆる写真現像剤例えばフェニドン、ヒドロキノン類、カテコール等を含有してもよいが、ヒンダードフェノールが好ましい。米国特許第4460681号に開示されているようなカラー感光材料も、本発明の実現では考えられる。

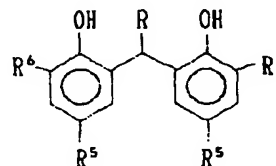
【0017】好適な還元剤の例は、米国特許第3770448号、3773512号、3593863号、及び調査報告 (Research Disclosure) 第17029及び29963に記載されており、次のものがある : アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物 (例えば、2-ヒドロキシ-ビペリジノ-2-シクロヘキセノン) ; 現像剤の前駆体としてアミノリダクトン類 (reductones) エステル (例えば、ビペリジノヘキソ-スリダクトンモノアセテート) ; N-ヒドロキシ尿素誘導体 (例えば、N-p-メチルフエニル-N-ヒドロキシ尿素) ; アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類 (例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン) ; ホスファ-アミドフェノール類 ; ホスファ-アミドアニリン類 ; ポリヒドロキシベンゼン類 (例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び (2, 5-ジヒドロキシ-フェニル) メチルスルホン) ; スルフヒドロキサム酸類 (例えば、ベンゼンスルフィドロキサム酸) ; スルホンアミドアニリン類 (例えば、4-(N-

メタンスルホンアミド) アニリン) ; 2-テトラゾリルチオヒドロキノン類 (例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ) ヒドロキノン) ; テトラヒドロキノキサリン類 (例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン) ; アミドオキシニル類 ; アジン類 (例えば、脂肪族カルボン酸アリアルヒドラザイド類とアスコロビン酸の組み合わせ) ; ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン ; ヒドロキサム酸類 ; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ ; α-シアノフェニル酢酸誘導体 ; ビス-β-ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ ; 5-ピラゾロン類 ; スルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニリンダン (phenylindane)-1, 3-ジオン等 ; クロマン ; 1, 4-ジヒドロピリジン類 (例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン) ; ビスフェノール類 (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェル) メタン、ビス (6-ヒドロキシ-m-トリ) メシトール (mesitol)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 4-エチリデン-ビス (2-t-ブチル-6-メチル) フェノール)、紫外線感応性アスコロビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。好ましい還元剤は一般式 (I) のヒンダードフェノールである :

【0018】

【化2】

(I)



【0019】ここで、Rは一般に水素、又は炭素原子数10以下のアルキル基 (例えば、-C4H9、2, 4, 4-トリメチルペンチル) を表わし、R5及びR6は炭素原子数5以下のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、t-ブチル等) を表す。

【0020】好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば : ゼラチン、アラビアゴム、ポリ (ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ (ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ (アクリル酸)、ポリ (メチルメタクリル酸)、ポリ (塩化ビニル)、ポリ (メタクリル酸)、コポリ (スチレン-無水マレイン酸)、コポリ (スチレン-アクリロニトリル)、コポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (ビニルアセタール) 類 (例えば、ポリ (ビニルホルマール) 及びポリ (ビニルブチラール))、ポリ (エステル) 類、ポリ (ウレタ

ン) 類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エボキシド) 類、ポリカーボネート) 類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド) 類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

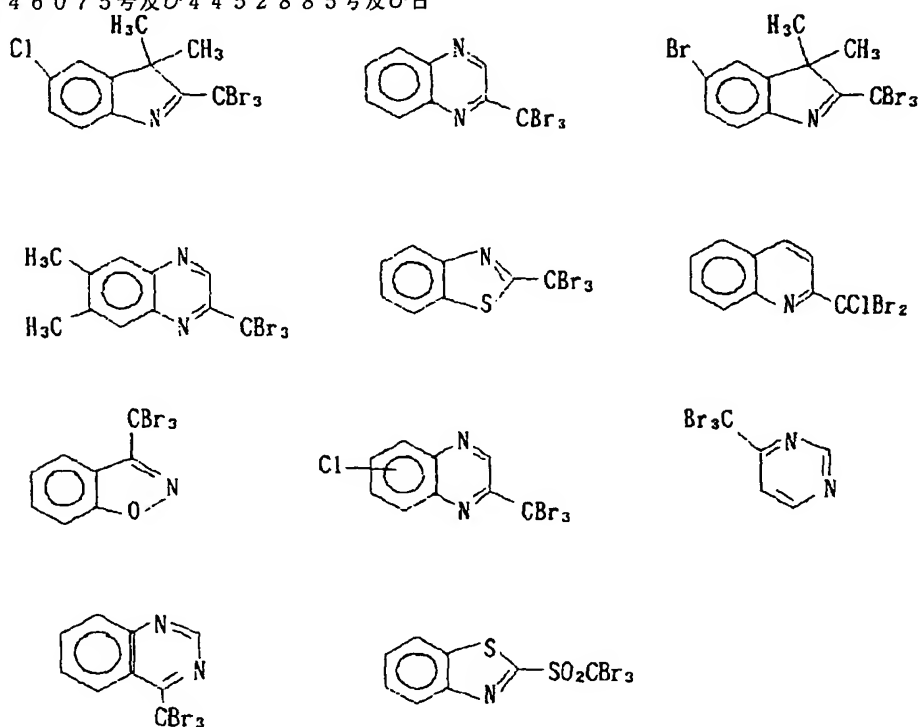
【0021】このような感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤は水銀イオンであった。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3589903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米

本特許公開第59-57234に開示されているようなかぶり防止剤が好ましい。

【0022】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3874946号及び4756999号に開示されているような化合物、 $-CX^1X^2X^3$ (ここで X^1 及び X^2 はハロゲン(例えば、F、Cl、Br及びI)で X^3 は水素又はハロゲン)で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては次のものがある。

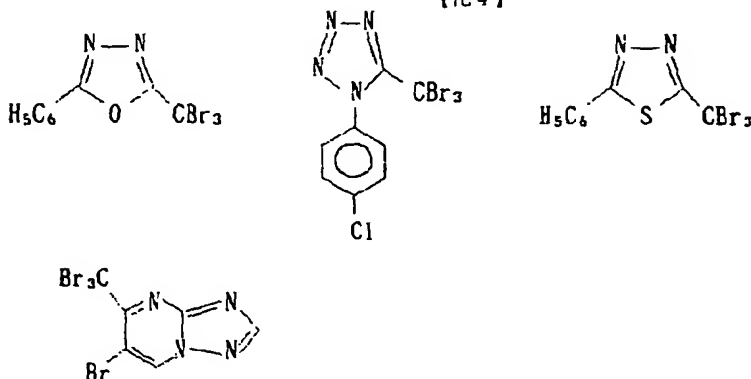
【0023】

【化3】



【0024】

【化4】



【0025】更により好適なかぶり防止剤は米国特許第5028523号及び我々の英国特許出願第92221383、4号、9300147、7号、931179

0、1号に開示されている。

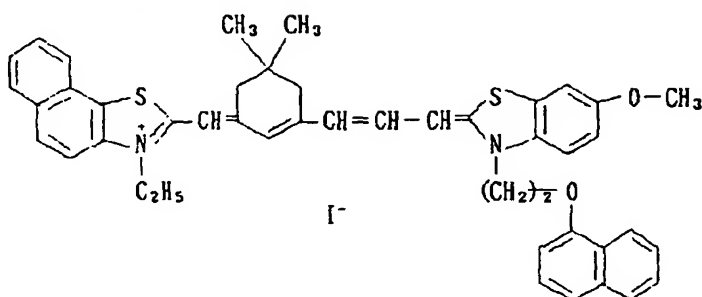
【0026】700~850nmに極大感度を有するようにする赤外増感色素としては、例えば特開昭63-15

9841号、同60-140335号、同63-231
437号、同63-259651号、同63-3042
42号、同63-15245号、米国特許463941
4号、同4740455号、同4741966号、同4
751175号、同4835096号に記載された増感
I-10 赤外増感色素-X

色素が使用できる。特に、赤外増感色素-Xや赤外増感
色素-Y、-Zは好ましい。

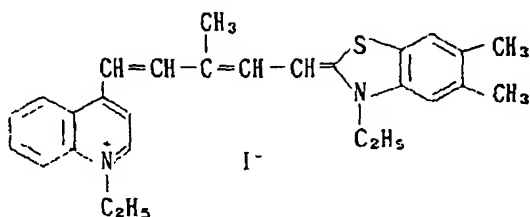
【0027】

【化5】

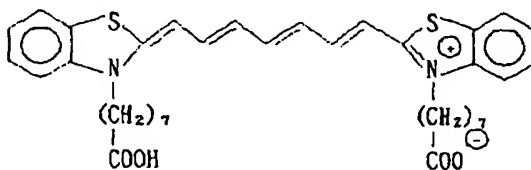


I-7

赤外増感色素-Y



赤外増感色素-Z



【0028】赤外増感色素の添加する工程は、Research
Disclosure March 1989 No. 299 (RD-29
963) P. 211~212に記述してあるいずれの方
法でもよいが、感光性ハロゲン化銀結晶 in situ, ex
situいずれの方式の場合でも結晶の生成中又は生成後又
は有機銀塩の共存下、に添加するのがよい。

【0029】感光層及び／又は非感光性バインダー層
は、700~800nmに吸収ピークを有するように赤外

染料を含有させる。これにより現像銀色調の調節やフィ
ルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止
層とすることができる。代表的な染料は、それぞれペー
スの青味付用染料Aおよびアンチハレーション用染料1
~5が挙げられる。

【0030】

【化6】

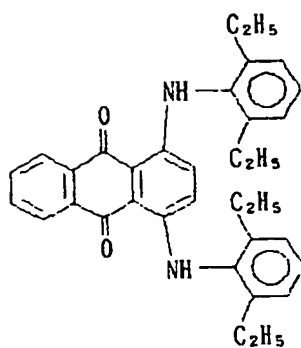
(7)

特開平8-297345

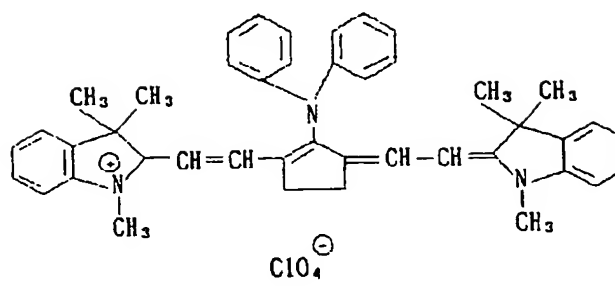
11

12

染料-A



染料-1



【0031】

【化7】

30

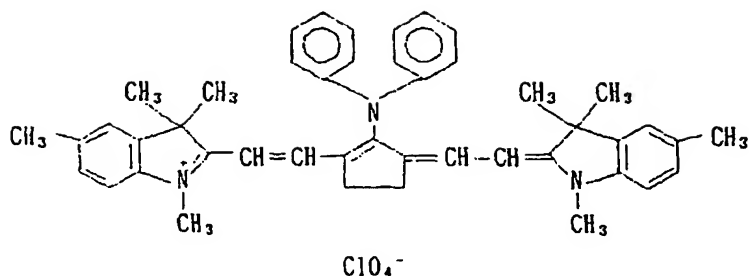
40

50

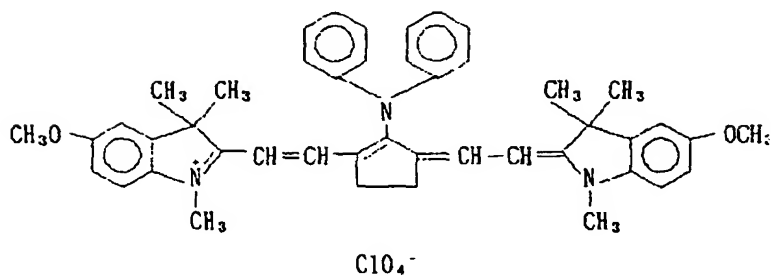
13

14

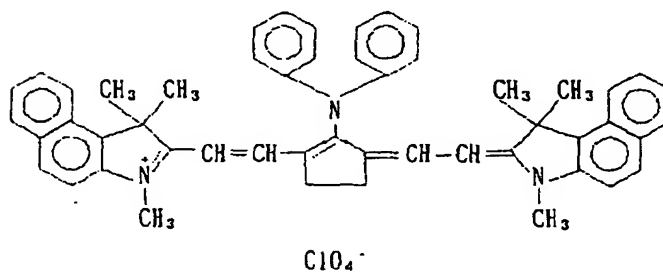
染料-2



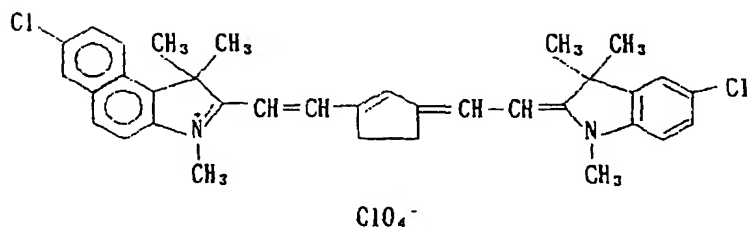
染料-3



染料-4



染料-5



【0032】本発明の支持体には、ガラス；ポリ（アルキルメタクリレート類）（例えば、ポリ（メチルメタクリレート））、ポリ（エステル類）（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート））、ポリ（ビニルアセタール類）、ポリ（アミド類）（例えば、ナイロン）、セルロースエステル類（例えば、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）等の合成ポリマー状材料等を用いることができる。

【0033】本発明の感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被

覆助剤等を用いてもよい。

【0034】感光材料中の化学薬品と共にそれぞれのバインダー層（例えば、合成ポリマー）は自己支持フィルムを形成してもよい。

【0035】支持体を、公知の補助材料、例えば、塩化ビニリデン、アクリル酸モノマー（例えば、アクリロニリルやメチルアクリレート）及び不飽和ジカルボン酸（例えば、イタコン酸、アクリル酸）、カルボキシメチルセルロース、ポリ（アクリルアミド）のコポリマー及びターポリマー；及び類似のポリマー状材料で補助的に被覆してもよい。

【0036】支持体の上に感光層および非感光性バインダー層を形成するが感光層の上には少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対側にフィルター層またはハレーション防止層を形成しても良いし、感光層に染料または顔料を含ませても良い。感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層または低感層/高感層にしても良い。各種の添加剤は感光層、非感光層、またはその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0037】

【実施例】

実施例1

1. 感光性ハロゲン化銀乳剤a-1~a-10の調製

【0038】乳剤a-1：イナートゼラチン7.5gを含有し、pHを3.0に合わせた水溶液900mlを反応槽に入れ、銀電極と飽和カロメル電極系で反応槽の銀電位を+90mVに保ちながら1.2N AgNO₃水溶液と1.2N NaCl水溶液を同時に添加するコントロールダブルジェット法で粒子形成をした。全AgNO₃量は74gで、一定速度で添加した。反応槽の温度を40℃に、pHは3.0に保った。粒子形成後フロキュレーション法で不要塩の水洗を行い、最後にNaOHで分散し、pHを6.2に合わせ、収量500gを得た。ゼラチン濃度は0.75重量%であった。結晶粒子形状を、5万倍の電子顕微鏡写真から判断し、立方体、単分散平均粒子サイズは立方体の一辺で0.06μとなるよう反応槽の温度と1.2N AgNO₃水溶液添加時間を変える方法をとった。これにより立方体、単分散(分散度11%)、0.06μのAgCl乳剤を得た。これを乳剤a-1とした。

【0039】乳剤a-2：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液をNaClとKBrでトータルハロゲン濃度は1.2N、Cl⁻70モル%、Br⁻30モル%になるように変えることにより、立方体、単分散(分散度12%)、0.06μのAgBrCl(Br⁻30モル%、Cl⁻70モル%)乳剤を得た。乳剤a-2とした。

【0040】乳剤a-3：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液を1.2N KBrに変えることにより、立方体、単分散(分散度12%)、0.06μのAgBr乳剤を得た。乳剤a-3とした。

2. 感光性乳剤Aの調製

溶液①	ステアリン酸	131g
	ベヘン酸	635g
	蒸留水	13リットル
	85℃15分で混合	

感光性ハロゲン化銀乳剤a溶液

前もって作られた乳剤a-1~a-10

【0041】乳剤a-4：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液をKBrとKIでトータルハロゲン濃度は1.2N、Br⁻94モル%、I⁻6モル%になるように変えることにより、立方体、単分散(分散度13%)、0.06μのAgBrI(Br⁻94モル%、I⁻6モル%)乳剤を得た。乳剤a-4とした。

【0042】乳剤a-5：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液を、KBrとKIで、トータルハロゲン濃度1.2N、Br⁻88モル%、I⁻12モル%になるように変えることにより立方体、単分散(分散度16%)0.06μのAgBrI(Br⁻88モル%、I⁻12モル%)乳剤を得た。乳剤a-5とした。

【0043】乳剤a-6：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液を、KBrとKIでトータルハロゲン濃度1.2N、Br⁻76モル%、I⁻24モル%になるように変えることにより立方体の角がや、かけた(100)/(111)面比は、90/10)単分散(分散度18%)の立方体一辺換算で0.06μのAgBrI(Br⁻76モル%、I⁻24モル%)乳剤を得た。乳剤a-6とした。

【0044】乳剤a-7：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液をKBrとKIでトータルハロゲン濃度1.2N、Br⁻64モル%、I⁻36モル%になるように変えることにより立方体の角のかけた(100)/(111)面比は80/20)単分散(分散度20%)の立方体の一辺換算で0.06μのAgBrI(Br⁻64モル%、I⁻36モル%)乳剤を得た。乳剤a-7とした。

【0045】乳剤a-8：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液を1.2N KI水溶液にかえることにより菱形に似た立方体の一辺換算で0.1μのAgI乳剤を得た。乳剤a-8とした。

【0046】乳剤a-9：乳剤a-5の作り方において、反応槽の温度を上げて立方体、単分散(分散度17%)、0.15μのAgBrI(Br⁻88モル%、I⁻12モル%)の乳剤を得た。乳剤a-9とした。

【0047】乳剤a-10：乳剤a-5の作り方において、反応槽の温度を上げて、立方体、単分散(分散度19%)、0.20μのAgBrI(Br⁻88モル%、I⁻12モル%)の乳剤を得た。乳剤a-10とした。

【0048】

250g

17

18

	Agとして	0.22モル
	蒸溜水	1250ml
溶液②	NaOH	89g
	蒸溜水	1500ml
溶液③	濃HNO ₃	19ml
	蒸溜水	50ml
溶液④	AgNO ₃	365g
	蒸溜水	2500ml
溶液⑤	ポリビニルブチラール	86g
	酢酸エチル	4300ml
溶液⑥	ポリビニルブチラール	290g
	イソプロパノール	3580ml

【0049】溶液①を85℃に保温した状態で激しく攪拌しながら感光性ハロゲン化銀乳剤a溶液を10分かけて添加し続いて溶液②を5分かけて添加しその後溶液③を25分かけて添加する。そのまま20分攪拌した後、35℃に降温する。35℃でより激しく攪拌しながら溶液④を5分かけて添加し、そのまま90分間攪拌し続ける。その後、溶液⑤を加え、攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得、脱溶媒して痕跡

の水を抜いた後、溶液⑥を添加して50℃で激しく攪拌した後、105分攪拌して乳剤Aを得た。

【0050】3. 塗布処方と塗布の仕方
染料-Aによって青色に着色されたポリエチレンテレフタレート of 支持体の上に以下の各層を順次形成していった。乾燥は各々75℃5分間で行った。

【0051】

アンチハレーション層 (湿潤厚さ80ミクロン)

ポリビニルブチラール (10%イソプロパノール溶液)	150ml
染料-1 (0.1%DMF溶液)	50ml

【0052】

感光層 (湿潤厚さ140ミクロン)

感光性乳剤A	73g
赤外増感色素-X (0.05%メタノール溶液)	4ml
カブリ防止剤-1 (0.01%メタノール溶液)	3ml
カブリ防止剤-2 (0.85%メタノール溶液)	10ml
カブリ防止剤-3 (0.85%メタノール溶液)	10ml
フトラゾン (4.5%DMF溶液)	8ml
還元剤-1 (10%アセトン溶液)	13ml
カブリ防止剤-4 (1%メタノール溶液)	10ml

【0053】

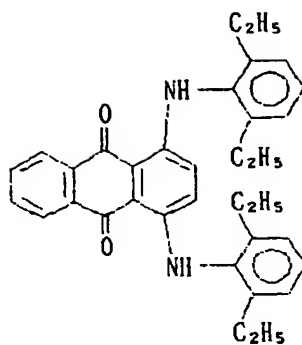
表面保護層 (湿潤厚さ100ミクロン)

アセトン	175ml
2-プロパノール	40ml
メタノール	15ml
セルロースアセテート	8.0g
フトラジン	1.0g
4-メチルフタル酸	0.72g
テトラクロロフタル酸	0.22g
テトラクロロフタル酸無水物	0.5g

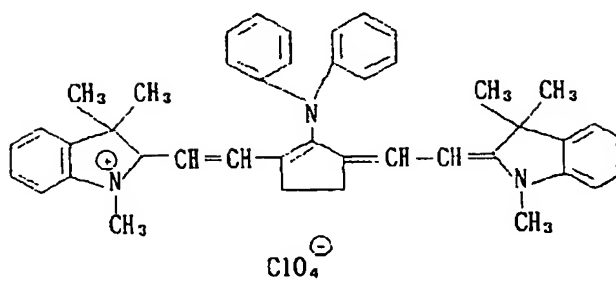
【0054】

【化8】

染料 - A



染料 - 1

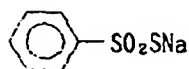


【 0 0 5 5 】

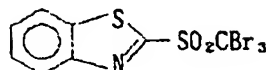
【化 9】

21

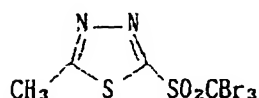
カブリ防止剤-1



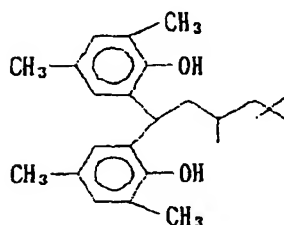
カブリ防止剤-2



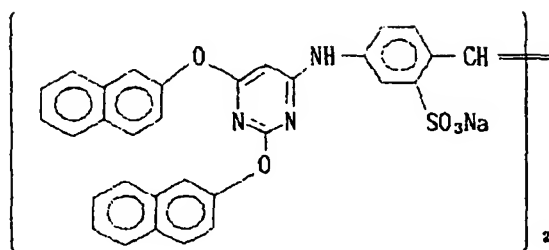
カブリ防止剤-3



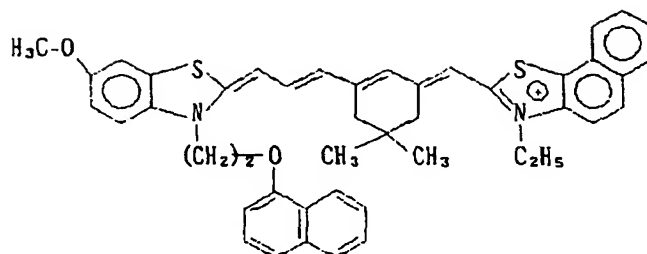
還元剤-1



カブリ防止剤-4



赤外増感色素-X



【0056】感光性ハロゲン化銀乳剤溶液 a-1~a-10 からそれぞれ作った感光性乳剤 A-1~A-10 を用い、塗布試料 I-1~I-10 とした。これらの塗布試料の塗布銀量はいずれも感光性ハロゲン化銀乳剤分として、0.19 g/m²、ステアリン酸銀とベヘン酸銀分として 1.9 g/m² であった。

【0057】次に、塗布試料 I-5 の作り方において、感光性ハロゲン化銀乳剤 a-5 溶液を 475 g、350 g、208 g、175 g に変え、塗布時の湿潤膜厚をそれぞれ 74 μ、103 μ、170 μ、200 μ にして、塗布試料 I-11、I-12、I-13、I-14 とし

た。感光性ハロゲン化銀の塗布量は A g で 0.19 g/m² で共通、有機銀塩の塗布量は A g 換算でそれぞれ 1.0、1.4、2.3、2.7 g/m² であった。

【0058】次に、塗布試料 I-5 の作り方において、感光性ハロゲン化銀乳剤 a-5 溶液を 105 g、158 g、600 g、725 g に変え、塗布時の湿潤膜厚を 140 μ の共通にした塗布試料をそれぞれ I-15、I-16、I-17、I-18 とした。感光性ハロゲン化銀の塗布量は A g 換算でそれぞれ 0.08、0.12、0.45、0.55 g/m²、有機銀塩の塗布量は A g 換算で共通の 1.9 g/m² とした。

【0059】1-1~1-18各塗布試料の分光写真から、分光増感ピークは800nmにあることがわかった。

【0060】4. センシトメトリ

富士写真フィルム(株)社製医療用レーザーイメージャーFLE-IMDの半導体レーザーを出力50mWに上げ、フィルムへの露光は感光材料露光面と走査レーザー光のなす角度が常に垂直から6度ずれる等の改造をして用いた。(特願平7-156参照)

780nmにてレーザー走査による露光を乳剤面側より感材に段階的に与え、ヒートドラムを用いて123°×5秒と128°×5秒の熱現像処理をした。

【0061】5. 評価の仕方

【0062】イ. 最低濃度(D_{min})の評価

128°×5秒を標準処理とし、D_{min} ≤ 0.20を許容レベルとした。また現像依存性の尺度として123°×5秒→128°×5秒でのD_{min}の変化をとり、濃度変化ΔD ≤ 0.05を許容とした。ヒートドラムの温度分布1℃に対してD = 0.01以下ならムラの識別ができないからである。

【0063】ロ. 感度(S_D = 1.0)の評価

D = 1.0の濃度を与える露光量の逆数を指標として相対的に求めた。コンベンショナル系に比べ感度は約10分の1程度なので、高感であるほど好ましく、よいとした。

表1

	塗布試料名	感光性ハロゲン化銀結晶の内容					性能試験結果										
		乳剤名	ハロゲン組成	サイズ(μ)	形状	塗布Ag量		123°×5秒				128°×5秒				コントラストΔD	ヘーズ(%)
						AgX	有機Ag塩	Dmin	S	Dmax	G	Dmin	S	Dmax	G		
比較	1-1	a-1	AgCl	0.06	立方体	0.19	1.9	0.35	0.47	3.12	2.00	0.50	0.50	3.15	1.80	0.70	18
"	1-2	a-2	AgBr ₃₀ Cl ₇₀	0.06	立方体	"	"	0.28	0.56	3.12	2.06	0.37	0.60	3.15	1.90	0.50	18
"	1-3	a-3	AgBr	0.06	立方体	"	"	0.23	0.75	3.12	2.20	0.27	0.80	3.15	2.10	0.20	18
発明	1-4	a-4	AgBr ₉₀ I ₁₀	0.06	立方体	"	"	0.18	0.95	3.12	2.36	0.19	1.00	3.15	2.40	0.03	19
"	1-5	a-5	AgBr ₉₀ I ₁₀	0.06	立方体	"	"	0.18	0.91	3.12	2.36	0.19	0.95	3.15	2.40	0.03	19
"	1-6	a-6	AgBr ₇₀ I ₃₀	0.06	角状立方体	"	"	0.18	0.87	3.12	2.36	0.19	0.90	3.14	2.40	0.03	20
"	1-7	a-7	AgBr ₆₀ I ₄₀	0.06	"	"	"	0.18	0.87	3.13	2.37	0.19	0.91	3.16	2.40	0.03	21
比較	1-8	a-8	AgI	0.10	菱形	"	"	0.19	0.37	3.11	1.80	0.20	0.50	3.16	2.00	0.01	25
発明	1-9	a-9	AgBr ₉₀ I ₁₀	0.15	立方体	"	"	0.20	1.00	3.11	2.35	0.20	1.10	3.14	2.40	0.03	22
比較	1-10	a-10	AgBr ₉₀ I ₁₀	0.20	立方体	"	"	0.24	1.05	3.10	2.35	0.25	1.20	3.13	2.40	0.03	30

【0070】

【表2】

【0064】ハ. 最高濃度(D_{max})の評価

レーザーイメージャー画像としては最高出力露光でD_{max} ≥ 2.64又は好ましくはD_{max} ≥ 3.0がよいとされている。そこで標準現像でフィルムとしてD_{max} ≥ 3.05を許容とした。

【0065】ニ. 平均階調(G)の評価

D = D_{min} + 0.25とD = D_{min} + 2.0の特性曲線上の点を結ぶ直線の傾きを平均階調(G)とした。FLE-IMD/LI-LMレーザーイメージャー/フィルム系での好ましいG値の実績から、2.1 ≤ G ≤ 3.0を許容とした。

【0066】ホ. プリントアウト特性

標準熱現像処理済フィルムをキセノン光8万ルクス下で5日放置し照射なしのものとD_{min}の変化ΔDを求めた。ΔD ≤ 0.03以内のものを許容とした。

【0067】ヘ. ヘーズ特性

標準熱現像処理済フィルムのD_{min}をヘーズメーターでヘーズの測定をした。128°×5秒現像でD_{min} > 0.22のものは現像温度を下げてD_{min} ≤ 0.22のもののヘーズをとった。

【0068】6. 結果

表1、表2に試料内容とその試験結果をまとめた。

【0069】

【表1】

表2

	塗布試料名	感光性ハロゲン化銀結晶の内容					性能試験結果										
		乳剤名	ハロゲン組成	サイズ(μ)	形状	塗布Ag量(g/m ²)		123°×5秒				128°×5秒					
						AgX	有機Ag塩	Dmin	S	Dmax	G	Dmin	S	Dmax	G	コントラストΔD	γ(%)
比較	I-11	a-5	AgBr ₈₈ I ₁₂	0.06	立方体	0.19	1.0	0.18	0.86	2.98	1.96	0.19	0.88	3.00	2.00	0.01	17
発明	I-12	"	"	"	"	"	1.4	0.18	0.88	3.05	2.16	0.19	0.92	3.08	2.22	0.02	19
"	I-13	"	"	"	"	"	2.3	0.18	0.95	3.20	2.60	0.19	1.00	3.35	2.70	0.03	21
比較	I-14	"	"	"	"	"	2.7	0.19	0.96	3.25	2.80	0.25	1.05	3.55	3.10	0.10	25
比較	I-15	"	"	"	"	0.08	1.9	0.17	0.82	3.03	2.20	0.18	0.85	3.12	2.30	0.02	19
発明	I-16	"	"	"	"	0.12	"	0.17	0.87	3.06	2.29	0.18	0.90	3.13	2.34	0.02	19
"	I-17	"	"	"	"	0.45	"	0.18	0.96	3.15	2.42	0.19	1.05	3.17	2.46	0.03	20
比較	I-18	"	"	"	"	0.55	"	0.20	1.04	3.16	2.46	0.30	1.19	3.19	2.51	0.30	21

【0071】本発明が比較に対してすぐれていることが 20 【0072】実施例2
示される。

1. 感光性乳剤Bの調製

溶液①

ステアリン酸 131g
ベヘン酸 635g
蒸留水 85℃15分で混合 13リットル

溶液②

NaOH 89g
蒸留水 1500ml

溶液③

濃HNO₃ 19ml
蒸留水 50ml

溶液④

AgNO₃ 365g
蒸留水 2500ml

溶液⑤

ポリビニルブチラール 86g
酢酸エチル 4300ml

溶液⑥

ポリビニルブチラール 290g
イソプロパノール 3580ml

溶液⑦

N-ブロモサクシンイミド x g
N-ヨードサクシンイミド y g
アセトン 690ml

【0073】溶液①を85℃に保温した状態で激しく攪拌しながら溶液②を5分かけて添加しその後溶液③を25分かけて添加する。そのまま20分攪拌した後35℃に降温する。35℃でより激しく攪拌しながら溶液④を5分かけて添加しそのまま90分間攪拌し続ける。その

後溶液⑤を加え攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得脱溶媒して痕跡の水を抜いた後溶液⑥を添加して50℃で激しく攪拌した後溶液⑦を20分かけて添加し105分攪拌して乳剤Bを得た。溶液⑦のN-ブロモサクシンイミドxgとN-ヨードサクシ

ンイミド y g の比率を変えることにより、AgBr、AgBr₉₄I₆、AgBr₈₈I₁₂、AgBr₇₆I₂₄、AgBr₆₄I₃₆、AgI を形成させた。感光性乳剤 B-1 ~ B-6 とした。これらのそれぞれの感光性ハロゲン化銀結晶は 5 万倍の電子顕微鏡写真からステアリン酸/ベヘン酸銀表面に存在し、平均粒子サイズは 0.06 μ、AgI のみ 0.09 μ となるよう溶液⑦の添加にかける時間をかえた。形状は、AgBr ~ AgBr₈₈I₁₂ は立方体、AgBr₇₆I₂₄、AgBr₆₄I₃₆ は角のかけた立方体で (100) / (111) 面はそれぞれ 80 / 20、75 / 25 であった。

表 3

塗布試料名	感光性ハロゲン化銀結晶の内容			性能試験結果										
	ハロゲン組成	サイズ(μ)	形状	123°×5秒				128°×5秒				プリントアウトΔD	γ(%)	
				Dmin	S	Dmax	G	Dmin	S	Dmax	G			
比較	II-1	AgBr	0.06μ	立方体	0.26	0.65	3.09	2.20	0.29	0.70	3.12	2.00	0.28	19
発明	II-2	AgBr ₉₄ I ₆	0.06μ	立方体	0.17	0.75	3.08	2.44	0.18	0.85	3.12	2.50	0.03	19
"	II-3	AgBr ₈₈ I ₁₂	0.06μ	立方体	0.17	0.75	3.68	2.50	0.18	0.82	3.12	2.54	0.02	19
"	II-4	AgBr ₇₆ I ₂₄	0.06μ	角のかけた立方体	0.17	0.75	3.08	2.48	0.18	0.80	3.12	2.53	0.01	19
"	II-5	AgBr ₆₄ I ₃₆	0.06μ	"	0.18	0.73	3.09	2.50	0.19	0.80	3.12	2.56	0.01	20
比較	II-6	AgI	0.09μ	菱形	0.25	0.45	3.00	1.70	0.26	0.50	3.14	1.90	0.01	25

30

【0078】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

【0079】実施例 3

1. 試料の作り方

実施例-1 に記述した乳剤 a-6 の AgBr₇₆I₂₄、平均サイズ 0.06 μ について化学熟成を行った。55° × 50 分の温度 × 時間とした。添加薬品なし、チオ硫酸ナトリウム 8 × 10⁻⁵ モル / モル Ag、2 酸化チオ尿素 12 × 10⁻⁵ モル / モル Ag、塩化金酸 5.7 × 10⁻⁵ モル / モル Ag、塩化金酸 5.7 × 10⁻⁵ モル / モル Ag + チオ硫酸ナトリウム 8 × 10⁻⁵ モル / モル Ag で化

40

【0074】2. 塗布試料の作り方

実施例 1 に記述したやり方にならない感光性乳剤 A を感光性乳剤 B-1 ~ B-6 にかえて、それぞれ塗布試料 II-1 ~ II-6 を得た。

【0075】3. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 と同様に行った。

【0076】4. 結果

表 3 に試料内容とその試験結果をまとめた。

【0077】

【表 3】

学熟成したものをそれぞれ乳剤 a-6、a-6-2、a-6-3、a-6-4、a-6-5 とした。これらの乳剤を、実施例-1 で記述した塗布処方でそれぞれ塗布し、塗布試料 III-1 ~ III-5 とした。

【0080】2. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 にならった。ただし熟現像 123° × 5 秒は省いた。

【0081】3. 結果

表 4 に試料内容と試験結果をまとめた。

【0082】

【表 4】

表 4

	塗布 試料 名	感光性ハロゲン化銀結晶の内容				性能試験結果					
		乳剤名	モル/モル Ag			128° × 5秒					
			チオ硫酸 ナトリウム	塩化金酸	2 酸 化 チオ尿素	Dmin	S	Dmax	G	プリント △D	ヘーズ (%)
比較	III-1	a-6	0	0	0	0.19	0.90	3.14	2.40	0.02	19
発明	III-2	a-6-2	8×10^{-5}	0	0	0.19	1.20	3.16	2.45	0.03	19
“	III-3	a-6-3	0	0	12×10^{-5}	0.19	1.20	3.16	2.44	0.03	19
比較	III-4	a-6-4	0	5.7×10^{-5}	0	0.45	0.80	3.16	1.90	0.11	19
“	III-5	a-6-5	8×10^{-5}	5.7×10^{-5}	0	0.50	0.75	3.16	1.90	0.14	19

【0083】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

【0084】実施例 4

1. 試料の作り方

実施例-1に記述した乳剤 a-5、AgBr₈₈I₁₂、平均サイズ 0.06 μ を 500 g とり、40℃ に溶解保温、攪拌しながら、銀電極-飽和カロメル電極系で銀電位 +90 mV に保ちながらコントロールダブルジェット法で (1N) AgNO₃ 水溶液、(1N) KI 水溶液を添加し、その添加量を調節し乳剤 a-5 の銀量に対して、AgI を 0 モル%、0.5 モル%、5 モル%、8 モ

表 5

ル%とした。それぞれの乳剤を a-5、a-5-2、a-5-3、a-5-4 とした。5 万倍の電子顕微鏡写真から、新しい核の発生はなく、添加した Ag⁺ と I⁻ は乳剤 a-5 粒子上に沈着したものと判断できる。

【0085】2. センシトメトリー、評価の仕方は、実施例-3 になった。

【0086】3. 結果

表 5 に試料内容と試験結果をまとめた。

【0087】

【表 5】

	塗布 試料 名	感光性ハロゲン化銀結晶の内容		性能試験結果						
		乳剤名	ゲスト AgI モル%	128° × 5秒						
				Dmin	S	Dmax	G	プリント △D	ヘーズ	
比較	IV-1	a-5	0	0.19	0.95	3.15	2.40	0.03	19	
発明	IV-2	a-5-2	0.5	0.19	1.25	3.15	2.36	0.02	19	
“	IV-3	a-5-3	5	0.18	1.28	3.16	2.35	0.02	19	
比較	IV-4	a-5-4	8	0.18	0.85	3.17	2.00	0.01	19	

【0088】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、感度が高く、カブリが少なく、熱現像後のプリントアウトが少なく、ヘーズが低く、残色が少なく、優れた階調を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 22 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は、未後熟のホスト結晶へ AgI のゲストをつけることで高感化できる。一般的ゲストとしては AgCl や AgBr も考えられるが、ホストのハロゲン組成 (AgBrI 6~36 モル%) との組み合わせで AgI がよい。AgI のゲスト付けには硝酸銀水溶液と水溶性ヨウ素化合物水溶液を同時添加してもよいし AgI 結晶で添加してもよい。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】有機銀塩は還元可能な銀イオン源を含有する有機及びヘテロ有機酸の銀塩であり、本発明においては長鎖 (10~30、好ましくは 15~25 の炭素原子数) の脂肪酸銀塩であり、特に脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、4.0~10.0 の銀イオンに対する総安定定数を有する有機銀塩錯体が有用である。好適な銀塩の例は、調査報告 (Research Disclosure) 第 17029 及び 29963 に記載されており、次のものがある：有機酸の塩 (例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩 (例えば、1-(3-

カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体 (例えば、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド)、ヒドロキシ置換酸類 (例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体 (例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩などがあげられる。本発明において好ましいのはベヘン酸銀及びステアリン酸銀であり、より好ましくはベヘン酸銀である。有機銀塩の塗布量は銀換算で 1.2~2.5 g/m² である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

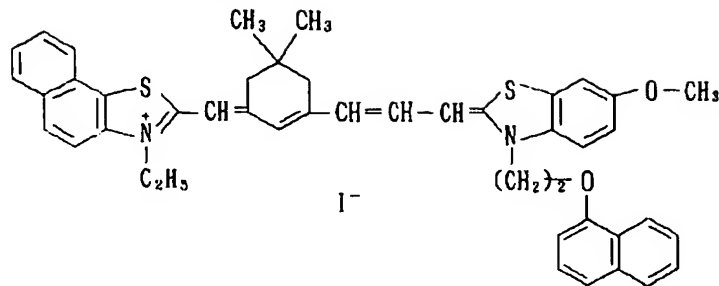
【補正方法】変更

【補正内容】

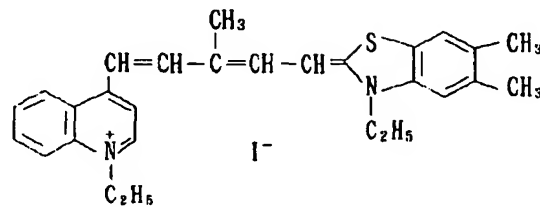
【0027】

【化 5】

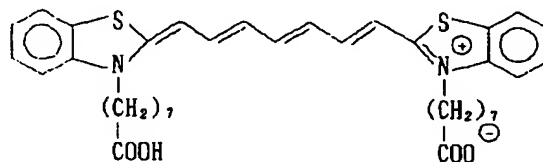
赤外増感色素-X



赤外増感色素-Y



赤外増感色素-Z



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】感光層及び／又は非感光性バインダー層は、700～850nmに吸収ピークを有するように赤外染料を含有させる。これにより現像銀色調の調節やフィルター層、ハレーション防止層、イラジェーション防止層とすることができる。代表的な染料は、それぞれベースの青味付用染料Aおよびアンチハレーション用染料1～5が挙げられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】4. センシトメトリー

富士写真フイルム(株)社製医療用レーザーイメージャーFLE-IMDの半導体レーザーを出力50mWに上げ、フィルムへの露光は感光材料露光面と走査レーザー光のなす角度が常に垂直から6度ずれる等の改造をして

用いた。(特願平7-156参照)

780nmにてレーザー走査による露光を乳剤面側より感材に段階的に与え、ヒートドラムを用いて123℃×5秒と128℃×5秒の熱現像処理をした。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】イ. 最低濃度(Dmin)の評価

128°×5秒を標準処理とし、Dmin ≤ 0.20を許容レベルとした。また現像依存性の尺度として123°×5秒→128°×5秒でのDminの変化をとり、濃度変化ΔD ≤ 0.05を許容とした。ヒートドラムの温度分布1℃に対してD=0.01以下ならムラの識別ができないからである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】ロ. 感度(S_{D=1.0})の評価

D = 1.0 の濃度を与える露光量の逆数を指標として相対的に求めた。コンベンショナル系に比べ感度は約 10 分の 1 程度なので、高感であるほど好ましく、よいとした。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】2. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 にならった。ただし熱現像 123℃×5 秒は省いた。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100356

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl.	G03C 1/498
	G03C 1/74

(21)Application number : 11-278749 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1999 (72)Inventor : KUDO SHINJI

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND ITS PRODUCTION METHOD**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a heat developable photosensitive material less liable to fog and having enhance infrared spectral sensitivity.**SOLUTION:** The heat developable photosensitive material contains photosensitive silver halide, an organic silver salt, a reducing agent and a binder. The photosensitive silver halide has been dispersed in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-100356

(P2001-100356A)

(43)公開日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-278749

(22)出願日 平成11年9月30日(1999.9.30)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 工藤 伸司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB18 AB23 AB28

BB00 BB23 BC00 BC01 BC12

CB00 CB03

(54)【発明の名称】 熱現像感光材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項3】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、赤外増感色素、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項4】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダー、赤外吸収色素を含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、赤外吸収色素、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項5】 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、赤外増感された感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項6】 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液を準備し、かつ並行して有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を赤外増感処理した後、該有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に添加して、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項7】 水性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時にゼラチンを加えて有機銀塩を調製し、順次、脱塩、脱水、乾燥することを特徴とする請求項2、4又は6記載の有機銀塩を含有する有機溶剤分散物の作製方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像感光材料（以下単に感光材料ともいう）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点か

らも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】処理廃液を出さないための技術としては、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料が挙げられる。例としては米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、及びD. モーガン（Morgan）とB. シェリー（Shelly）による「熱によって処理される銀システム（Thermally Processed Silver Systems）」イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ（Imaging Processes and Materials）Nebllette 第8版、スタージ（Sturge）、V. ウォールワース（Walworth）、A. シェップ（Shepp）編集、第2頁、1969年に開示されている。

【0004】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、及び還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。

【0005】また、特開平11-160830号には、銀塩、還元剤、バインダー、銀、ハロゲン化物イオンを有する固体イオン導電体の分解によって製造されるハロゲン化銀を含む感光材料を含む画像形成層を支承する支持体を含んでなるフォトサーモグラフィック要素が、特開昭62-156653号には、光熱写真材料の製造法が記載されているが、何れもカブリ発生が多く好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0008】（1）感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0009】（2）感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0010】(3) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、赤外増感色素、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】(4) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダー、赤外吸収色素を含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、赤外吸収色素、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0012】(5) 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、赤外増感された感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】(6) 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液を準備し、かつ並行して有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を赤外増感処理した後、該有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に添加して、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0014】(7) 水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時にゼラチンを加えて有機銀塩を調製し、順次、脱塩、脱水、乾燥することを特徴とする前記2、4又は6記載の有機銀塩を含有する有機溶剤分散物の作製方法。

【0015】以下に本発明を更に詳しく説明する。本発明の請求項2、4又は6記載の有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を、有機溶剤系 *ex situ AgX* という。有機溶剤系 *ex situ AgX* とはハロゲン化銀の分散物であり、分散溶剤としての主成分が有機溶剤である分散物を意味し、且つ、感光層塗布液の調製において本流となる調製プロセスに対し並行して別途ハロゲン化銀の分散物を準備し、各々調製した液を後で混合することを特徴とする。

【0016】主成分が有機溶剤であるとは具体的には有機溶剤の含有率が全分散溶剤の80重量%を越える分散物である。分散に用いる有機溶剤としては単独でも複数でも良くアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フェノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロヘキサンなど脂肪族炭化水素、エーテル類、四塩化炭素、ジクロルメタン、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭素などが挙げられる。なお、公知の有機

溶剤であれば分散溶剤として何でも良く特に上記の溶剤に限定されるものではない。

【0017】実際の有機溶剤系 *ex situ AgX* の調製方法は特開昭62-156653号や特開平11-160830号に紹介されているが特にこれに限定されるものではない。

【0018】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数10~30、好ましくは15から25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0~10.0の値をもつような有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、Research Disclosure、No. 17029及び29963に記載されており、以下のものが挙げられる。

【0019】有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀またはステアリン酸銀である。

【0020】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を極少量混在させても

よい。

【0021】本発明においては有機銀塩は平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 、特に $0.05\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1～30である。

【0022】また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の60%以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比（ARと略す）が3以上のものをいう。

【0023】 $AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$
有機銀をこれらの形状にするためには、前記有機銀結晶をバインダーや界面活性剤などをボールミルなどで分散粉砕することで得られる。この範囲にすることで濃度の高く、かつ画像保存性に優れた感光材料が得られる。

【0024】本発明においては、有機銀塩及びハロゲン化銀の総量は、銀量に換算して 1m^2 当たり 0.5g 以上 2.2g 以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は重量比で通常1%～15%だが、本発明においては1%未満であり実質的に0%に近い量である。

【0025】有機銀塩の有機溶剤分散物の調製に際し実質的に ex situ AgX を含有しない有機銀塩の有機溶剤分散物の場合、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時に、ゼラチンを加え有機銀塩を調製すると有機溶剤の分散時の分散性が向上するため好適である。

【0026】本発明において、ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものであり、熱現像系においては画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.02\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0027】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は感光色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0028】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r\mu\text{m}$ として垂直方向の厚みを $h\mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。これらは米国特許5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0029】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。しかし、本発明の感光性ハロゲン化銀は0.5mol%以上の沃素を含有する沃臭化銀粒子からなることが好ましく、更に好ましくは0.7mol%以上5mol%以下である。この範囲より沃度含有率が低いと必要な感度を得ることが難しく、沃度含有率が高いと現像性が劣化し、階調性が軟調になり好ましくない。

【0030】本発明に用いられる有機溶剤系 ex situ AgX 写真乳剤は、上述したように、特開昭62-156653号や特開平11-160830号等公知の方法により作製される。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75～30重量%の量で含有することが好ましい。

【0031】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの、遷移金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位錯体イオンが好ましい。

【0032】一般式 $[\text{ML}_6]^m$

式中、Mは元素周期表の6～10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、1-、2-、3-

10

20

30

40

50

又は4-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0033】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）、イリジウム（Ir）及びオスミウム（Os）である。

【0034】以下に遷移金属配位錯イオンの具体例を示す。

- 【0035】1: $[RhCl_6]^{3-}$
 2: $[RuCl_6]^{3-}$
 3: $[ReCl_6]^{3-}$
 4: $[RuBr_6]^{3-}$
 5: $[OsCl_6]^{3-}$
 6: $[IrCl_6]^{4-}$
 7: $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
 8: $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
 9: $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
 10: $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
 11: $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
 12: $[Re(NO)CN_5]^{2-}$
 13: $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$
 14: $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$
 15: $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
 16: $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
 17: $[Fe(CN)_6]^{3-}$
 18: $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
 19: $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
 20: $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
 21: $[Re(NO)Cl_5]^{-}$
 22: $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$
 23: $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$
 24: $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$
 25: $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$
 26: $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$
 27: $[Ir(NS)Cl_5]^{2-}$
 28: $[IrCl_6]^{2-}$

これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

【0036】これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0037】本発明のハロゲン化銀乳剤は分光増感色素によって分光増感されることが好ましい。用いられる色

素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核等で、これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

【0038】メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5~6員異節環核を適用することができる。

【0039】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。本発明の熱現像感光材料の露光には、赤外半導体レーザー（780nm、820nm）などが用いられる。

【0040】本発明における分光増感色素の添加量は、色素の種類及びハロゲン化銀の構造、組成、熟成条件、目的、用途などによって異なるが、ハロゲン化銀乳剤中の各感光性粒子の表面の単分子層被覆率30%以上90%以下になる様にすることが好ましく、更に40%~80%が特に好ましい。

【0041】ハロゲン化銀1モル当たりでの分光増感色素の添加適量は、乳剤中に分散したハロゲン化銀粒子の総表面積により変化するが600mg未満が好ましい。更に450mg以下が好ましい。

【0042】増感色素の溶剤としては、従来用いられている水混和性の有機溶剤が使用でき、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルコキシアルコール類等、具体例として、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、アセトン、アセトニトリル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等がある。

【0043】また分光増感色素の分散剤として、従来界面活性剤が用いられてきた。界面活性剤には、アニオン

型、カチオン型、ノニオン型、両イオン性型の界面活性剤があるが、本発明においては、これらいずれの界面活性剤も使用できる。

【0044】増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀形成後、有機銀塩形成前でも良く、また有機銀塩を分散後、感光層塗布液の調製時のいずれの時期でも良い。

【0045】これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0046】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。加熱温度としては80℃以上200℃以下が好ましく、更に好ましくは100℃以上150℃以下である。加熱温度が80℃以下では短時間で十分な画像濃度が得られず、また200℃以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものや搬送性にも悪影響を及ぼし好ましくない。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0047】本発明の熱現像感光材料は支持体の両側上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するためにフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0048】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0049】実施例1

下記に示すように熱現像感光材料1の製造及び評価を行った。

【0050】〔写真用支持体の作製〕濃度0.170（コニカ（株）製デンシトメータPDA-65にて測定）に青色着色した、厚み175 μ mのPETフィルムの両面に8w/m²・分のコロナ放電処理を施した。

【0051】（感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製）水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀1モル当たり1 $\times 10^{-4}$ モルを含む水溶液を、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 μ m、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理した後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0052】（粉末有機銀塩Aの調製）4720mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で搅拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤A（銀0.038モルを含む）と純水450mlを添加し5分間搅拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分搅拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2 μ S/cmになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Aを得た。

【0053】（感光性乳剤分散液1調製）ポリビニルブチラール粉末（Monsanto社 Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザにて搅拌しながら粉末有機銀塩A500gを徐々に添加して十分に混合した。その後1mmZrビーズ（東レ製）を80%充填したメディア型分散機（gettzmenn社製）にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液1を調製した。

【0054】〔感光層塗布液1の調製および塗布〕前記感光性乳剤分散液1（500g）およびMEK100gを搅拌しながら21℃に保温した。

【0055】ポリニジウムヒドロプロミドパープロミド（PHP、0.45g）を加え、1時間搅拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液3.25ml）を添加して30分搅拌した。

【0056】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤（5-メチル-2

ーメルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。

デスモデュールN3300(モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

現像剤(1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

【0057】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

【0058】

1.10g

0.5g

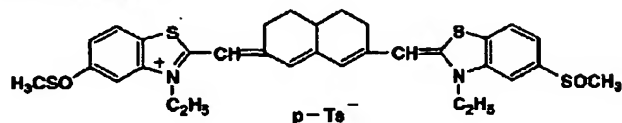
0.5g

15g

【0059】

【化1】

赤外増感色素1



【0060】感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で

【0061】<表面保護層>以下の組成の液を湿潤厚さ100μmになる様に感光層上に塗布した。

【0062】

アセトン

175ml

メタノール

15ml

セルロースアセテートブチレート

8.0g

フタラジン

1.0g

テトラクロロフタル酸無水物

0.5g

平均粒径4μmの単分散シリカ

バインダーに対して1%(W/W)

<バック面側塗布>以下の組成の塗布液を湿潤厚さ80μmになるように塗布した。

【0063】

ポリビニルブチラール(10%MEK溶液)

150ml

染料-B

70mg

染料-C

70mg

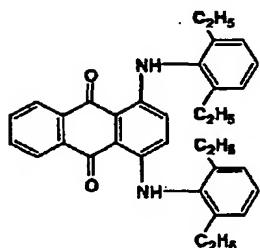
【0064】

【化2】

染料-B



染料-C



【0065】《露光及び現像処理》上記のように作製した感光材料1の乳剤面側から、波長800nm～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面と露光レーザー光の角度を75度として画像を形成した。(なお、当該角度を90度とした場合に比ベムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。)

その後ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料1の保護層とドラム表面が接触するようにして、110℃で15秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、感度(未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数)およびカブリで評価し、感光材料1の感度を100とする相対値で示した。なお、感度及びカブリとも濃度はコニカ(株)製デンシトメータPDA-65にて測定した。

【0066】実施例2

実施例1を基本として変更部分を下記に示した。

【0067】(感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 57gのハイドロキノンモノスルホン酸のカリウム塩を15.4mlの蒸留水に加え、次いで33gのジ(2-エチルヘキシル)スルホンコハク酸銀をn-ヘプタン250mlを加え超音波処理した混合物を加え、超音波処理しながら500mlのn-ヘプタンに溶解した50gのイソブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メタクリル酸(75/24.8/0.2mol%)の共重合体及び臭化ナトリウム水溶液(50mlの蒸留水に15gのNaBrを溶解)を加えた。白濁の混合物である感光性ハロゲン化銀乳剤Bを得た。

【0068】(粉末有機銀塩Bの調製) 4720mlの

純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で搅拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、平均分子量10万のオセインゼラチン7.5gを溶解した水溶液450mlを添加し5分間搅拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分搅拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Bを得た。

【0069】(感光性乳剤分散液2調製) 実施例1と同様にして粉末有機銀塩Aを粉末有機銀塩Bにかえ調製した。

【0070】[感光層塗布液2の調製および塗布] 前記感光性乳剤分散液2(500g)および感光性ハロゲン化銀乳剤B(800g)を搅拌しながら21℃に保温した。

【0071】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド(PHPP、0.45g)を加え、1時間搅拌した。さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液3.25ml)を添加して30分搅拌した。

【0072】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤(5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml)を添加して1時間搅拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分搅拌する。

【0073】13℃に保温したまま、以下の添加物を添

20

30

40

50

加する。

【0074】

デスモデュールN3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）

	1.10g
テトラクロルフタル酸	0.5g
4-メチルフタル酸	0.5g
現像剤（1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル） -2-メチルプロパン）	15g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0075】実施例3

実施例2を基本として変更部分を下記に示した。

【0076】（感光性ハロゲン化銀乳剤Cの調製）下記のように溶解したAgIにRbIを溶解させることで均一性の高いRbAg₄I₅を生成した。

【0077】化学量論量のAgI及びRbIを研磨し、580℃においてアルミナ坩堝中でアルゴンガス気流のもと溶解させた。アルミナ坩堝をアルミニウム箔で覆って、溶解物が光に暴露されることを防いだ580℃での5分後に溶解材料を冷却し、24時間かけて室温まで冷却した。次いで、RbAg₄I₅化合物のインゴットを粉砕し、遮光容器中で2cm径のジルコニア球を用いて約5時間ボールミル粉砕した。得られた材料をX線回析（XRD）で調べたところ、約99%のRbAg₄I₅であることがわかった。

【0078】ボールミル粉砕したRbAg₄I₅100gをポリビニルブチラール（Monsanto社 Butvar B-79）の5重量%アセトン溶液1000mlに加え超音波処理し分散してアセトン分解した液（感光性ハロゲン化銀乳剤C）を調製した。

デスモデュールN3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）

	1.10g
テトラクロルフタル酸	0.5g
4-メチルフタル酸	0.5g
現像剤（1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル） -2-メチルプロパン）	15g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0085】実施例4

実施例2を基本として変更部分を下記に示した。

【0086】（赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製）感光性ハロゲン化銀乳剤B（800g）に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤（5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール）の混合溶液（混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、10ml）を添加して21℃1時間撹拌した。

デスモデュールN3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）

	1.10g
テトラクロルフタル酸	0.5g
4-メチルフタル酸	0.5g

【0079】得られた材料をX線回析（XRD）で調べたところ、主としてβAgIであり少量のRb₂AgI₃を含有していた。

【0080】〔感光層塗布液3の調製および塗布〕前記感光性乳剤分散液2（500g）および感光性ハロゲン化銀乳剤C（75ml）MEK50gを撹拌しながら21℃に保温した。

【0081】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド（PHP、0.45g）を加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液3.25ml）を添加して30分撹拌した。

【0082】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤（5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール）の混合溶液（混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml）を添加して1時間撹拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分撹拌する。

【0083】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール45gを添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

【0084】

【0087】〔感光層塗布液4の調製および塗布〕前記感光性乳剤分散液2（500g）および赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤B（800g）を撹拌しながら13℃に保温した。

【0088】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド（PHP、0.45g）を加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液3.25ml）を添加して30分撹拌した。

【0089】13℃に保温したまま、以下の添加物を添加する。

【0090】

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)
-2-メチルプロパン)

15 g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0091】実施例5

実施例3を基本として変更部分を下記に示した。

【0092】(赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤Cの調製) 感光性ハロゲン化銀乳剤C (75 ml) に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤 (5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール) の混合溶液 (混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7 ml) を添加して21℃1時間撹拌した。

【0093】[感光層塗布液5の調製および塗布] 前記

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

1.10 g

テトラクロルフタル酸

0.5 g

4-メチルフタル酸

0.5 g

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

15 g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

感光性乳剤分散液2 (500 g) および赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤C (82 ml) MEK 50 g を撹拌しながら13℃に保温した。

【0094】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド (PHP、0.45 g) を加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム (10%メタノール溶液3.25 ml) を添加して30分撹拌した。

【0095】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール45 g を添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

【0096】

【0097】

【表1】

		ex situ AgX	有機銀混合前に赤外増感	AgX 添加位置	感度	カブリ
実施例1	比較例	水系分散	なし	有機銀調整時	100	0.23
実施例2	本発明	有機溶剤系分散	なし	感光層塗布液調整時	103	0.19
実施例3	本発明	有機溶剤系分散	なし	感光層塗布液調整時	108	0.21
実施例4	本発明	有機溶剤系分散	あり	感光層塗布液調整時	117	0.19
実施例5	本発明	有機溶剤系分散	あり	感光層塗布液調整時	125	0.22

【0098】表1から、本発明の感光材料は、感度が高く、カブリが低いことが判る。

【0099】

【発明の効果】本発明により、カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供することができた。